

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-259870

(43)Date of publication of application : 03.10.1997

(51)Int.Cl.

H01M 4/24

H01M 4/26

(21)Application number : 08-064243

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 21.03.1996

(72)Inventor : YAMAMOTO TORU
TSUJI YOICHIRO
YAMADA TOSHIHIRO
TOYOGUCHI YOSHINORI
INOUE HIROSHI
IWAKURA CHIAKI

(54) HYDROGEN ABSORBING ALLOY ELECTRODE, AND MANUFACTURE THEREOF

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To realize hydrogen absorbing alloy electrode of high capacity, and of excellent cycle characteristics and high-rate discharge characteristics.

SOLUTION: High crystalline carbon of a crystal face interval (d) of 3.45 \AA or less such as graphite is attached having a diffusion layer by mechanical stress of a planetary ball mill or the like to the surface of a hydrogen absorbing alloy. Peak of carbon exists in powder X-ray diffraction measurement of the hydrogen absorbing alloy to which the high crystalline carbon is attached, and a ration of carbon peak strength/hydrogen absorbing alloy main peak strength is set to be 1/2 or less to a strength ratio at the time of simple mixture.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 23.02.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 07.10.2003

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

01

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-259870

(43) 公開日 平成9年(1997)10月3日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 4/24			H 0 1 M 4/24	J
4/26			4/26	J

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 9 頁)

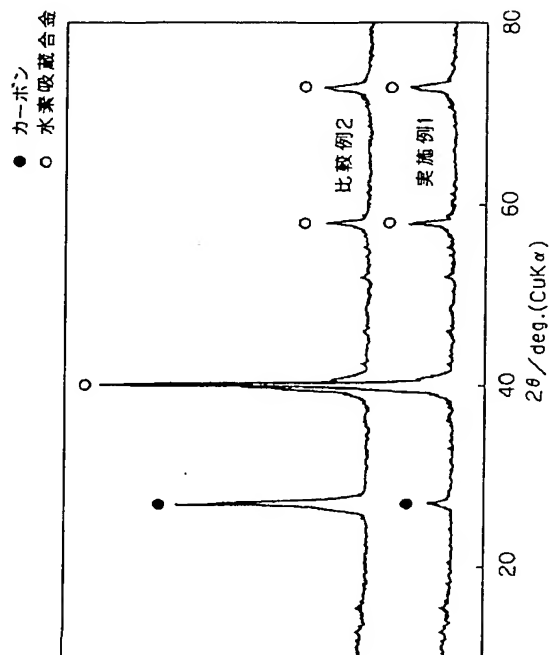
(21) 出願番号	特願平8-64243	(71) 出願人	000005821 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地
(22) 出願日	平成8年(1996)3月21日	(72) 発明者	山本 徹 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
		(72) 発明者	辻 庸一郎 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
		(72) 発明者	山田 敏弘 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 滝本 智之 (外1名) 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水素吸蔵合金電極およびその製造法

(57) 【要約】

【課題】 高容量でサイクル特性、高率放電特性に優れた水素吸蔵合金電極を実現すること。

【解決手段】 水素吸蔵合金の表面にグラファイトなどの高結晶性カーボン（結晶面間隔d値が3.45以下）が遊星ボールミル等の機械的な応力によって拡散層を有して付着しているものである。この際、高結晶性カーボンが付着した水素吸蔵合金の粉末X線回折測定においてカーボンのピークが存在し、かつカーボンピーク強度/水素吸蔵合金メインピーク強度比が単純混合時の強度比の1/2以下になっていることを特徴とするものである。



100

【特許請求の範囲】

【請求項1】 水素吸蔵合金の表面にカーボンの拡散層を有していることを特徴とする水素吸蔵合金電極。

【請求項2】 カーボンを拡散した水素吸蔵合金粉末のX線回折測定において、カーボンのピークが存在し、かつそのカーボンピーク強度／水素吸蔵合金メインピーク強度比が単純混合時の強度比の1／2以下になっている水素吸蔵合金からなる水素吸蔵合金電極。

【請求項3】 水素吸蔵合金粒子に高結晶性カーボンを5wt%以上30wt%以下添加し、機械的な応力を加えて水素吸蔵合金表面にカーボンを拡散させた水素吸蔵合金からなる水素吸蔵合金電極の製造法。

【請求項4】 高結晶性カーボンの結晶面間隔d値が3.45Å以下であることを特徴とする請求項3記載の水素吸蔵合金電極の製造法。

【請求項5】 機械的な応力を不活性ガス雰囲気中でボールミル、遊星ボールミルあるいはメカノフュージョン法を用いて加えたことを特徴とする請求項3または4記載の水素吸蔵合金電極の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ニッケル水素蓄電池の負極に使用される水素吸蔵合金電極およびその製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、ポータブル機器、コードレス機器の発展に伴い、その電源となる電池により一層の高エネルギー密度が要求されている。この要求を達成するために負極に水素吸蔵合金極を用いたニッケル水素蓄電池が注目され、今日実用化されている。

【0003】 水素を可逆的に吸収・放出しうる水素吸蔵合金の中で現在実用化されているものは、高率放電特性や保存特性等に優れたMm（混合希土）-Ni系の多元系合金であるAB₅型合金のもの（例えばMmMn_{0.4}Al_{0.3}Co_{0.7}Ni_{3.6}）が中心である。

【0004】 ニッケル水素蓄電池の負極用水素吸蔵合金としては高容量で電極活性が高く、サイクル寿命に優れたものが要求されるが、高容量化に対しては希土類やZrなどのAサイト元素の比率を増やすことが有効であるが、電極活性やサイクル寿命の点ではNiや銅のようなBサイト元素の添加が効果的である。この相矛盾した特性を両立させるために水素吸蔵合金の組成や各種表面処理が検討されている。

【0005】 混合希土系のAB₅型合金の場合はこうした特性をバランス良く満たしているが、近年機器側からの高容量化への要望は高く、さらに放電容量の大きい水素吸蔵合金材料が望まれている。

【0006】 これに対して、理論水素吸蔵量が従来のMm-Ni系AB₅型合金より大きく高容量が期待できる水素吸蔵合金としてCaNi₅合金、AB₂型ラーベス相合

金、TiVNi系等の体心立方構造（bcc）の固溶体合金およびMg₂NiなどのMgNi系合金が検討されている（例えば特開平6-228699号公報）。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、これら高容量タイプの水素吸蔵合金は従来のMm-Ni系AB₅型合金のものに比べて放電容量の点では優れている反面、サイクル特性が悪く、数十サイクルで放電容量が半分以下にまで低下する課題や電極活性が低く、高率放電特性が悪い欠点がある。これらの原因としては、水素吸蔵合金が電解液のKOHによって腐食されることや合金中のNi量が少なく電気化学的な水素の吸蔵・放出がしにくいことが主に考えられる。Mm-Ni系AB₅型合金の場合は、組成的にアルカリに安定で電極活性なNi量が多く、またCoを添加することで微粉化を抑制するとともにLaの酸化物が電解液への腐食も防いでいる。このため、サイクル特性、高率放電特性に優れている。

【0008】 これらの対策として強アルカリの電解液にも安定なNiやCuを合金表面にメッキする方法（特開平2-79369号公報）やNi微粉末のメカニカルアロイング等（特開昭64-6366号公報、特開平3-155049号公報）による合金表面被覆さらには炭素質の被覆（特開昭61-185863号公報）の方法などが考案されてきた。しかし、NiやCuによる水素吸蔵合金表面の被覆はサイクル特性や高率放電特性の改善には有効であったが反面、比重が大きい（Niで8.9）添加量が多すぎると容量の低下を招いた。

【0009】 一方、ショ糖に水素吸蔵合金粉末を浸漬した後、焼成する方法やスパッタリング法などによって作製した炭素質は結晶性が低く（粉末X線回折測定でカーボンのピークがない）、導電性が低い（ため、このような炭素質で被覆した水素吸蔵合金はサイクル特性は改善されるが、集電性が悪い（ため放電容量や高率放電特性の向上にはほとんど効かなかった。また、導電材としてグラファイトなどの高結晶性カーボンを負極に添加することも広く知られているが、この場合はグラファイトなどが水素吸蔵合金表面を被覆しているのではなく、単に水素吸蔵合金粒子間の集電性改善に有効に働くだけであるため、放電容量の向上には効くが、高率放電特性やサイクル特性改善には効かなかった。

【0010】 上記課題に鑑み本発明は高容量でサイクル特性、高率放電特性に優れたニッケル水素蓄電池の改善を目指し、水素吸蔵合金の表面にグラファイトなどの高結晶性カーボンを強固に付着（カーボンの一部が合金中に拡散）させることでサイクル特性が改善されるとともに、導電性が良い（ため集電性も向上し、放電容量の向上や高率放電特性の改善も図れるものである。

【0011】

【課題を解決するための手段】 本発明は、水素吸蔵合金の表面にカーボンの拡散層を有していることを特徴とす

る水素吸蔵合金電極である。また、本発明は、カーボンを拡散した水素吸蔵合金粉末のX線回折測定において、カーボンのピークが存在し、かつ、そのカーボンピーク強度/水素吸蔵合金メインピーク強度比が単純混合時の強度比の1/2以下になっている水素吸蔵合金からなる水素吸蔵合金電極である。さらに、好ましくは、結晶面間隔d値が3.45Å以下の高結晶性カーボンを用いて製造することを特徴とする。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明の水素吸蔵合金電極は、C a N i s系のA B₅型合金、A B₂ラーベス相合金、体心立方構造を有する固溶体型合金あるいはM g N i系合金等の水素吸蔵合金とグラファイトなどの高結晶性カーボンを混ぜて遊星ボールミルなどで機械的応力に加え、カーボンの拡散層を形成する。なお、非酸化性雰囲気中で加熱することによってもカーボンの拡散層が得られ、加圧した状態で加熱すれば拡散層が得られ易い。

【0013】この場合、水素吸蔵合金と混合する高結晶性カーボン（結晶面間隔d値が3.7Å以下のカーボンを指す）としては、結晶面間隔d値3.45Å以下がより有効である。水素吸蔵合金の表面に付着した高結晶性カーボンの粒径は5μm以下が好適である。

【0014】この際、カーボンが拡散した水素吸蔵合金の粉末のX線回折測定においてカーボンのピークが存在するが、そのカーボンピーク強度/水素吸蔵合金メインピーク強度比が単純に高結晶性カーボンと水素吸蔵合金を混合しただけの強度比の1/2以下になっている。

【0015】また、水素吸蔵合金表面には部分的にカーボンが拡散した高結晶性カーボンの粒子が細かく分散した状態で付着している。この付着した高結晶性カーボンおよびカーボンの拡散層によって集電性が向上する。これによって電極活性が向上し、放電容量および高率放電特性の改善が促進されるものと考えられる。

【0016】水素吸蔵合金と、5wt%以上30wt%以下のグラファイトなどの高結晶性カーボンとを、不活性ガス中でボールミル、遊星ボールミルあるいはメカノフュージョン法を用いて機械的な応力を加えて水素吸蔵合金表面に高結晶性カーボンを付着させることでカーボンの一部が合金中に拡散し、高容量でサイクル特性、高率放電特性に優れた水素吸蔵合金電極が得られる。

【0017】すなわち、今までに結晶性の低い炭素質による水素吸蔵合金表面の被覆が検討されたが無定形や低結晶性のカーボンでは被覆による耐食性の向上によるサイクル特性の改善には有効であったが、導電性が高結晶性カーボンの1000分の1以下と低く集電性が改善されないため、放電容量や高率放電特性の向上はできなかった。また、導電性の高いグラファイト等を負極ペースト中に導電材として混合する方法では、集電性が向上し放電容量は大きくなるが、水素吸蔵合金とグラファイト間の結合が弱い（拡散層がない）ため活性点とならず電

極活性が向上せず高率放電特性の改善ができなかった。また水素吸蔵合金の被覆効果も小さく耐食性改善効果も少なくサイクル特性は向上しなかった。

【0018】そこで導電性に優れたグラファイトなどの高結晶性カーボンで水素吸蔵合金表面を細かく、かつ拡散層を有するほど強固に付着させることで水素吸蔵合金の耐食性を大幅に改善できるとともに集電性が上がり高容量となり、さらに水素吸蔵合金表面に付着したカーボンが電極活性点となり高率放電特性の改善も達成できるものである。

【0019】以下に本発明の実施例を詳しく説明する。（実施例1）水素吸蔵合金は市販のT i, V, C r, L a, N i金属を原料として、アーク溶解法によってT i 0.3 V 0.43 C r 0.13 L a 0.05 N i 0.09 の組成比を有するb c c合金を作製した。次に、この合金に水素を十分吸蔵させて水素化粉碎し、さらに機械粉碎と分級によって45μm以下の水素吸蔵合金粒子を得た。

【0020】このようにして作製した水素吸蔵合金粒子90gと粒径約10μmのグラファイト（日本黒鉛社製人造黒鉛SP-10、d値=3.35Å）10gを窒素ガスで充満させたボールミルで10時間混合し、水素吸蔵合金粒子表面上にグラファイトをほぼ均一に付着させた。電子線マイクロ（EPMA）観察の結果、粒径5μm程度のグラファイトの微粒子が水素吸蔵合金表面にほぼ均一に付着しており、且つ断面の組成分析より付着しているカーボンが若干（0.1μm程度）合金中に拡散していることがわかった。

【0021】また、図1に粉末X線回折測定の結果を示すが27°付近にカーボンに起因したピークが認められた。ただし、この時のカーボンのピーク強度は同量のグラファイトを乳鉢で10分間混合した単純混合品（比較例2）に比べて、b c c合金のメインピーク（40°付近）を基準として見たカーボンのピーク強度と比べて1/3程度に低下していた。このピーク強度の低下原因としてはグラファイトが微粉化されて結晶面が破壊されたためと水素吸蔵合金中へのカーボンの拡散が考えられる。

【0022】このようにして作製した水素吸蔵合金粒子に結着剤としてポリエチレン粉末を3重量%加え、エタノールを加えてペースト状にし、これを多孔度95%、厚さ0.6mm、縦2cm、横2cmの発泡状ニッケル板に充填し、乾燥、800kgf/cm²で加圧した後、真空中で130℃1時間加熱し、結着剤を溶解させて水素吸蔵合金負極を作製した。

【0023】開放系液リッチ負極規制電池の作製手順を以下に説明する。ニッケル製のリード線を上記負極に溶接して負極（合金重量約1.0g）電極を作製し、正極としては水酸化ニッケルを主成分とする従来の正極合剤を負極同様多孔度95%、厚さ1mm、縦2cm、横2cmの発泡式ニッケル板に充填し、ニッケル製のリード

線を溶接し正極を作製した。

【0024】この正極2枚を厚さ0.15mmの親水性を付与したポリプロピレン(PP)製のセパレータで各々包み、負極も同様にセパレータで包み、1枚の負極を2枚の正極で挟持し両側からアクリル板で締め付けたものを電槽に入れ、水酸化カリウム水溶液(密度1.30g/cm³)を主成分とする電解液(約200cc)をその電槽に注液し、負極容量規制の開放型液リッチ電池を作製した。

【0025】図2に20℃で充電0.1Aで5時間、放電0.1A、0.8Vカットの条件で充放電サイクルを行った時の負極合金1g当たりの放電容量の変化を示す。また図3は高率放電特性を示したもので、0.1A放電時の容量を1とした時各放電電流での容量比率を示したものである。

【0026】ここで、比較例1は負極水素吸蔵合金に表面処理をしなかったもの、比較例2は本実施例で用いたグラファイトを同量鉢で10分間混合したものである。比較例1では最大放電容量が320mAh/g程度と少なく、サイクル特性も悪く、高率放電特性も0.5Aではほとんど放電できない状態となった。比較例2では放電容量は340mAh/g程度でサイクル特性も無処理のものとは比べるとやや向上が見られるがそれ程顕著なものではなく、高率放電特性ではほとんど向上は見られなかった。

【0027】一方、本実施例のものは最大放電容量が450mAh/gと大きく向上し、サイクル特性も改善され、高率放電特性においても向上が認められた。これは導電性と耐食性に優れたグラファイトが水素吸蔵合金の表面を被覆することで集電性が向上し放電容量の増加となり、耐食性の向上によりサイクル特性が向上し、また合金表面との化学結合で電極活性が増加し高率放電特性も改善されたものと考えられる。

【0028】比較例2のように単なる混合だけでは機械的な応力が弱いのでグラファイトの粉砕が十分でなく、また合金中へのグラファイトの拡散も認められなかった。このため導電性は若干改善でき放電容量は若干向上するが、高率放電特性はほとんど改善されなかった。これは合金表面に拡散層を有して付着したグラファイトが活性点となり電気化学的な水素の吸蔵・放出を容易にしているためと考えられる。

【0029】また、ボールミルでの混合時間を1時間にした場合も比較例2と同様、大きな容量の向上は見られなかった。これはグラファイト自体の結晶性は良いが混合後の粉末X線回折における水素吸蔵合金のメインピーク強度を基準としたカーボンピーク強度の低下率が1/2程度にとどまった。これは粉砕不足とカーボンの合金中への拡散がないため電極活性が不十分であることに起因していると考えられる。混合時間が6時間の時はカーボンのピーク強度比が単純混合時のその1/2より少

し低くなった。

【0030】この合金の高率放電特性がかなり改善されたことより、混合後のグラファイトを付着させた水素吸蔵合金の粉末X線回折測定において合金のメインピークを基準として見たカーボンのピーク強度比が単純混合時の1/2以下にならないと電極活性が向上しないことがわかった。また、図4にグラファイトの含有率と最大放電容量の関係を示すが、5wt%以上25wt%以下の範囲で放電容量の向上が認められた。

【0031】(実施例2) 粒径5μmのMg粉末と粒径数μmのカーボニルNiをアルゴンガス雰囲気中で24時間ボールミルし、メカニカルアロイングを行い、粒径10μm程度のMgNi合金粉末をまず作製した。

【0032】次に、この合金80gにカーボンマイクロビーズ(日本カーボン社製PC-1028、d値=3.40Å)を20g添加し、アルゴンガス雰囲気中で遊星ボールミルを用いて10分間ハイブリダイゼーションを行い、MgNi合金表面に高結晶性カーボンを付着させた。EPMA観察より合金表面に粒径2μm程度のカーボンがほぼ均一に分布し、若干カーボンが合金中に拡散(0.1μm程度)していた。

【0033】実施例1と同様の構成で開放系液リッチ負極規制電池を作製した。(図5)に20℃で充電0.1Aで5時間、放電0.1A、0.8Vカットの条件で充放電サイクルを行った時の負極合金1g当たりの放電容量の変化を示す。比較例3は無処理の時、比較例4は粒径が0.1μm程度のケッチェンブラック(低結晶性カーボン、d値=3.8Å)を同様の方法で同重量添加したものである。

【0034】比較例3では最大放電容量が380mAh/g程度と少なく、サイクル特性も悪く、比較例4ではサイクル特性はやや改善されたが放電容量は400mAh/g程度で無処理のものとはほとんど変わらなかった。一方、本実施例のものは最大放電容量が500mAh/gと大きく向上し、サイクル特性および高率放電特性も改善された。

【0035】また、図6にカーボンマイクロビーズの含有率と最大放電容量の関係を示すが、10wt%以上30wt%以下の範囲で放電容量の向上が認められた。比較例4のような低結晶性カーボンが付着した場合は導電性が結晶性のカーボンと比べて1000分の1以下と低いため集電性が改善されず、放電容量の向上があまり認められなかった。

【0036】(実施例3) 所定量のZr, Mn, V, Cr, Niを高周波溶解炉のルツボに入れ、溶解した後、水冷された鋳型に溶けた合金を流し込み、主たる合金相がC15型Laves相であるAB₂タイプのZrMn_{0.5}V_{0.1}Cr_{0.2}Ni_{1.2}を作製した。この様にして作製した合金を真空中、1100℃で6時間熱処理した後、機械粉砕と分級で粒径38μm以下の合金粒子を得

た。

【0037】この水素吸蔵合金粒子70gにカーボンマイクロビーズ（日本カーボン社製PC-1020、d値＝3.45Å）を30g添加し、アルゴン雰囲気中で20分間のメカノフュージョン（ホソカワミクロン製使用）を行って合金表面にカーボンを付着させた。EPM A観察より水素吸蔵合金表面に粒径0.3μm程度のカーボンがほぼ均一に分布していることがわかった。

【0038】実施例1と同様の構成で開放系液リッチ負極規制電池を作製した。（図7）に20℃で充電0.1Aで5時間、放電0.1A、0.8Vカットの条件で充放電サイクルを行った時の負極合金1g当たりの放電容量の変化を示す。比較例5は無処理の時、比較例6はケッチェンブラックを同様の方法で同重量添加したものである。

【0039】比較例5では最大放電容量が360mAh/g程度と少なく、サイクル特性も悪く、比較例6ではサイクル特性は若干改善できたが放電容量は380mAh/g程度で無処理のものとはほとんど変わらなかった。一方、本実施例のものは最大放電容量が410mAh/gと向上し、初期活性およびサイクル特性も改善された。また、高率放電特性も向上していた。図8にカーボンマイクロビーズの含有率と最大放電容量の関係を示すが、10wt%以上30wt%以下の範囲で放電容量の向上が認められた。

【0040】（実施例4）所定量のCa（粒径25μm）とNi（粒径数μm）の粉末を実施例2と同様にボールミルを用いてアルゴン中で20時間混合し、粒径約35μmのCaNi₅合金粒子を作製した。

【0041】次に、この水素吸蔵合金粒子80gにグラファイト（日本黒鉛社製SP-10）を20g添加し、アルゴン雰囲気中で8分間遊星ボールミルを用いて混合した。EPM A観察より合金表面に粒径1μm程度のカーボンがほぼ均一に分布し、断面の定性分析よりカーボンが0.2μm程度合金中に拡散していることがわかった。

【0042】このようにして作製した合金粉末より実施例1と同様の構成で開放系液リッチ負極規制電池を作製した。図9に20℃で充電0.1Aで5時間、放電0.1A、0.8Vカットの条件で充放電サイクルを行った時の負極合金1g当たりの放電容量の変化を示す。比較例7はグラファイトを添加しなかったものである。

【0043】比較例7では1サイクル目の放電容量が380mAh/g程度とかなり大きい、サイクル特性が極端に悪かった。これは合金中のCaが電解液と反応し

たためと考えられる。一方、本実施例のものは最大放電容量が400mAh/gとやや向上し、サイクル特性も大幅に改善された。

【0044】以上のようにd値が3.45Å以下のグラファイトを5wt%以上30wt%以下水素吸蔵合金表面に付着させることで高容量かつサイクル特性、高率放電特性に優れた電極が得られた。この時、高結晶性カーボンが付着した水素吸蔵合金の粉末X線回折測定におけるカーボンピーク強度/水素吸蔵合金メインピーク強度比が単純混合時のその強度比の1/2以下にならないとその効果が顕著に現れず、d値が3.5Å以上の高結晶性カーボンを用いた場合は、導電性がやや低い、特性改善効果（特に、放電容量）がやや低下することがわかった。また、混合処理後のカーボンの粒径が5μmを超える大きさの時は混合・付着が十分でなく、高率放電特性がほとんど改善されなかった。

【0045】

【発明の効果】上記実施例から明らかなように、本発明の水素吸蔵合金電極は従来の水素吸蔵合金電極に比べ集電性が高く、耐食性や電極活性も向上し、高容量で、サイクル特性や高率放電特性に優れた電極が得られるものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1および比較例2の粉末X線回折測定の結果を示した図

【図2】実施例1および比較例1、2の充放電サイクルにおける負極合金1g当たりの放電容量の変化を示した図

【図3】実施例1および比較例1、2の高率放電特性を示した図

【図4】実施例1におけるグラファイト含有率と最大放電容量の関係を示した図

【図5】実施例2および比較例3、4の充放電サイクルにおける負極合金1g当たりの放電容量の変化を示した図

【図6】実施例2におけるカーボンマイクロビーズ含有率と最大放電容量の関係を示した図

【図7】実施例3および比較例5、6の充放電サイクルにおける負極合金1g当たりの放電容量の変化を示した図

【図8】実施例3におけるカーボンマイクロビーズ含有率と最大放電容量の関係を示した図である。

【図9】実施例4および比較例7の充放電サイクルにおける負極合金1g当たりの放電容量の変化を示した図

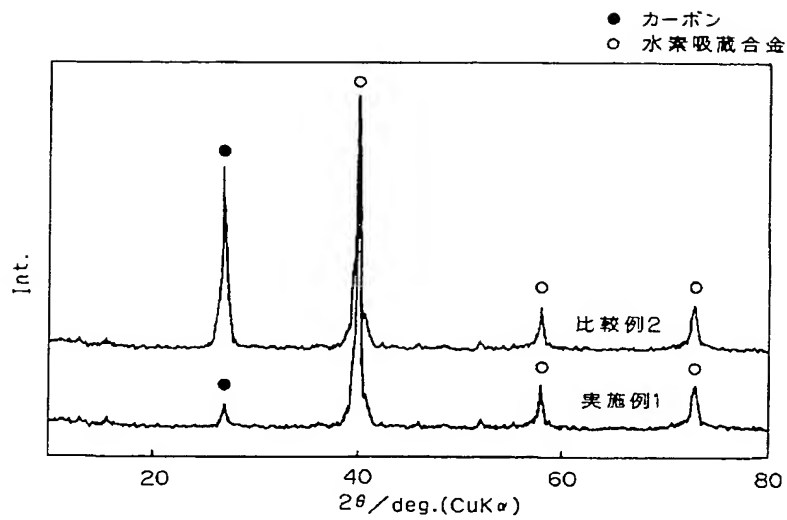
10

20

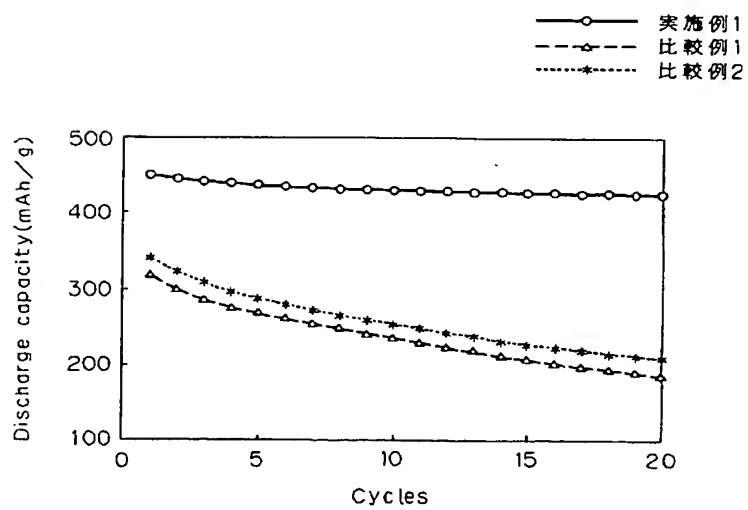
30

40

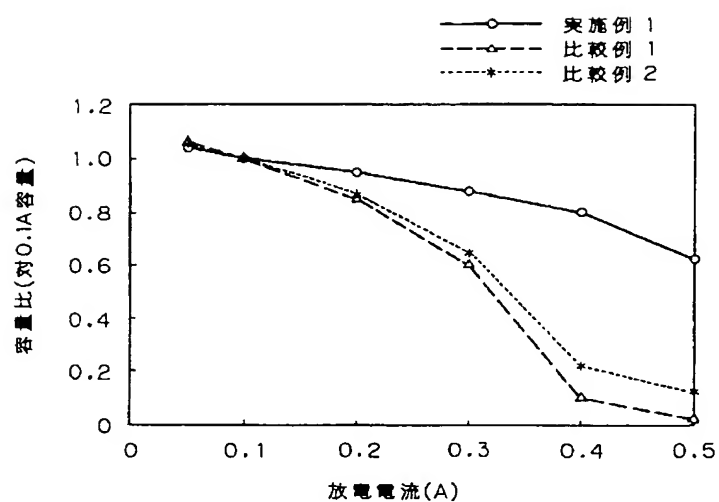
【図1】



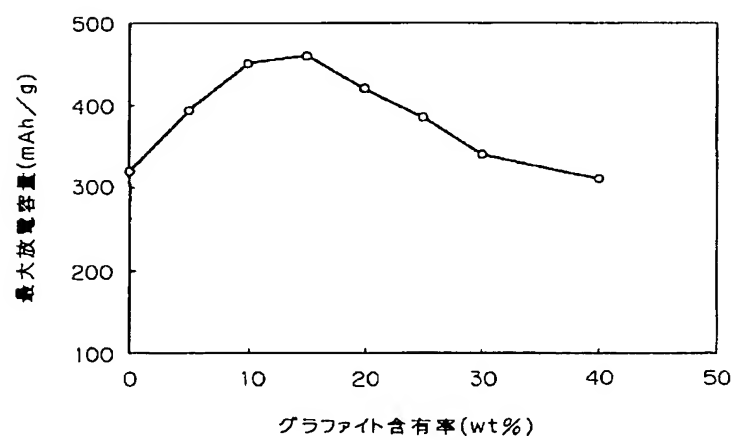
【図2】



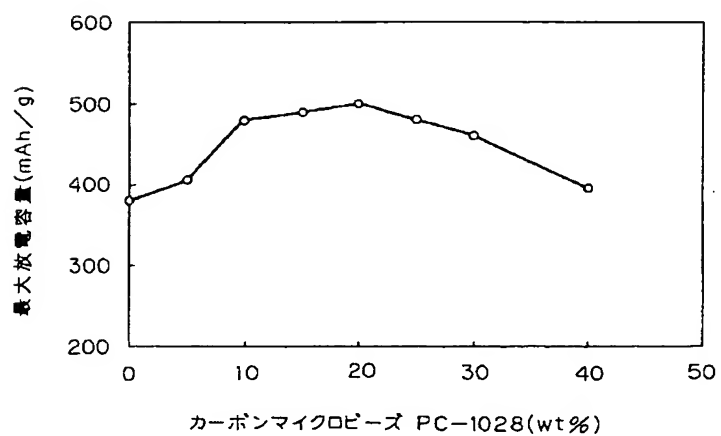
【図3】



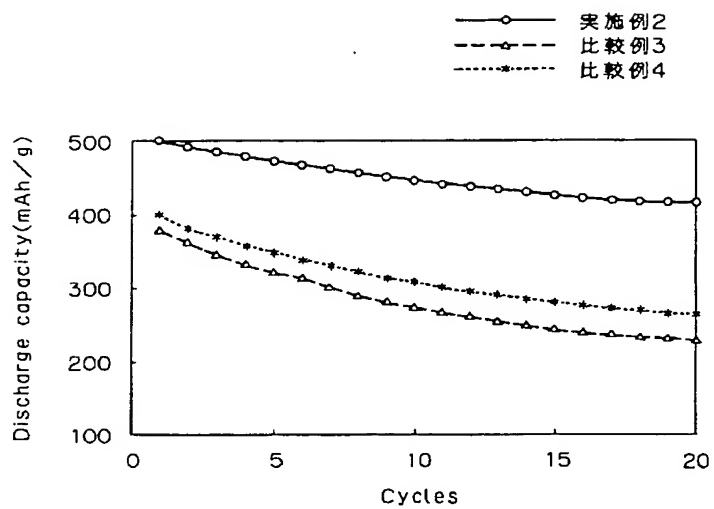
【図4】



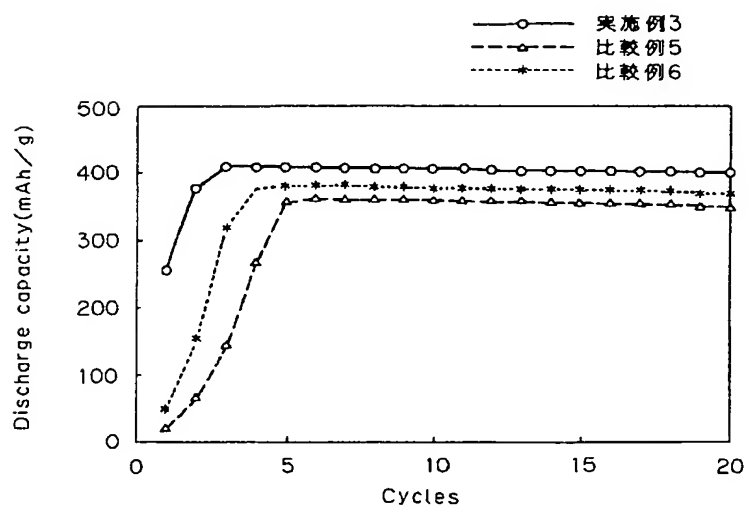
【図6】



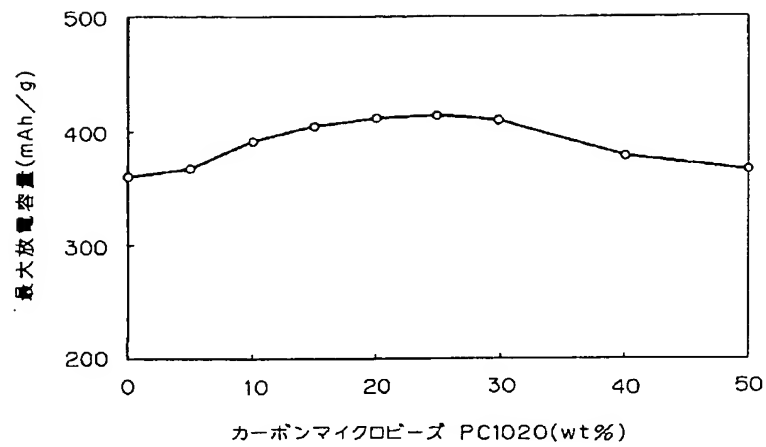
【図5】



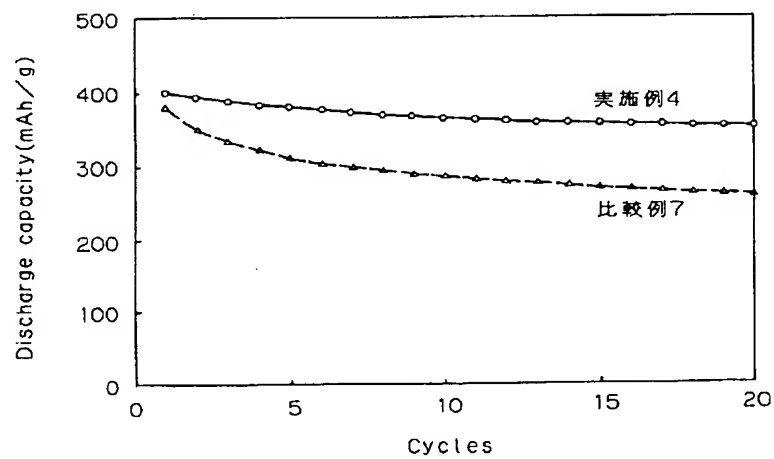
【図7】



【図8】



【図9】



フロントページの続き

(72)発明者 豊口 ▲よし▼徳
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 井上 博史
大阪府堺市百舌鳥梅北町5-17-305号
(72)発明者 岩倉 千秋
大阪府堺市新樽尾台3丁3-4-105号